

# 単結晶 X 線回折による軌道波動関数測定

坂倉 輝俊

東北大学多元物質科学研究所

X 線回折の原理は結晶内の電子密度すなわち軌道波動関数の 2 乗をフーリエ変換すると、これが回折 X 線の振幅を与える式になっているという事に基づく。従って、計測からあらゆる系統誤差を除去し、統計精度も確保すれば、軌道波動関数の 2 乗は直接観測可能である。しかしながら、これまでの計測技術の問題点は、主要な系統誤差の要因である多重散乱の影響を除去できていなかった事や統計精度を確保する上で有効な高輝度光を利用していても、検出器のダイナミックレンジが不足していたために、輝度を減衰させて用いざるを得なかった事などである。更に解析法という点においても、軌道波動関数によるモデリングを採用しない Hansen & Coppens の多極子展開法[1]が現在も精密解析の定石法となっており、軌道波動関数レベルでの情報抽出が不可能であった。しかしながら、20 年余りに亘る研究により、これらの課題は克服されつつある。多重散乱の混入は多重散乱回避測定[2]により極力抑える事が可能となり、検出器の計数が飽和する問題は  $10^8\text{cps}$  ものワイドダイナミックレンジを持った Avalanche Photodiode (APD) 検出器[3]により大幅な改善を見た。また、解析法の問題については X-ray Atomic Orbital Analysis (XAO)法[4]を具現化したソフトウェアの開発を我々が行っており、実物質への適用を進めている。これらの技術革新により、X 線回折法は「結晶内の原子配列を決める」手法から「軌道波動関数を決める」手法へと転換しつつある。

多重散乱回避法と APD 検出器とを用いて計測した室温の  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  の  $\text{V}^{3+}$ 近傍の電子密度分布の異方性を図 1 に示す。図は差フーリエ合成図であり、実測と球対称な  $\text{V}^{3+}$ イオンとの差分を描いている。黄色で示した  $+0.5e\text{\AA}^{-3}$  の等数値面の形状は  $O_h$  場における  $(t_2g)^2$  の全対称な電子密度分布の形状図 2 と比較して 111 方向の電子密度が高くなり、111 方向と直交する方向の電子密度は低くなっている。これは  $\text{VO}_6$ 八面体立が  $-3m$  の対称場に置かれているために、 $t_2g$  の 3 重縮退が解けかけている事を示している。詳細は講演で述べるが、高精度且つ高正確度な X 線回折データには軌道波動関数に関する情報が確かに含まれ、これを定量的に抽出する事で、その線形結合係数、動径分布関数、占有電子数等を求められる時代が到来しつつある。

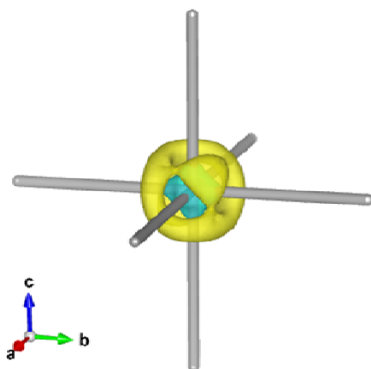


図1: Vサイト近傍の差電子密度分布。  
水色は  $-0.5e\text{\AA}^{-3}$ 、黄色は  $+0.5e\text{\AA}^{-3}$   
の等数値面を表す。

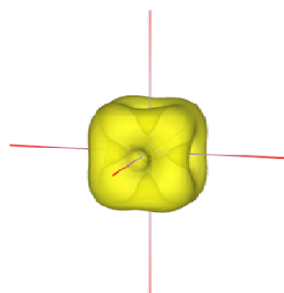


図2:  $|\psi(t_2^2\ ^1A_1)|^2$

- [1] Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* A34, 909-921.
- [2] Tanaka, K. *et al.* (1994). *Acta Cryst.* A50, 246-252.
- [3] Kishimoto, S. *et al.* (1998). *Rev. Sci. Instrum.* 69, 384-391.
- [4] Tanaka, K. *et al.* (2008). *Acta Cryst.* A64, 437-449.